

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269239

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08F283/06
C02F 5/10
C04B 24/26
C09K 3/00
C11D 3/37
// C04B103:40

(21)Application number : 10-070695

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1998

(72)Inventor : HIRATA TAKESHI
TANAKA HIROMICHI
NAGARE KOICHIRO

(54) GRAFT POLYMER AND PREPARATION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graft polymer which is useful as a cement additive, etc., having a high workability, a cement additive and a preparation process of a graft polymer.
SOLUTION: A graft polymer is obtained by addition polymerizing an alkylene oxide with an active hydrogen-containing amino group contained in a polyalkylenimine, wherein the amount of the alkylene oxide is more than the equiv. of the active hydrogen of this amino group, and then graft polymerizing the obtained polyamine polyether compound with an unsaturated monomer. Also, the graft polymerization is preferably carried out with substantially no solvent using an acidic catalyst. The obtained graft polymer is highly graft polymerizable, has a high cement dispersibility, is used as a cement additive and may be added to a cement composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269239

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 F 283/06		C 0 8 F 283/06
C 0 2 F 5/10	6 2 0	C 0 2 F 5/10 6 2 0 Z
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26 Z
C 0 9 K 3/00	1 0 8	C 0 9 K 3/00 1 0 8 A
C 1 1 D 3/37		C 1 1 D 3/37
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平10-70695	(71) 出願人 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月19日	(72) 発明者 枚田 健 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 (72) 発明者 田中 宏道 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 (72) 発明者 流 浩一郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 (74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 グラフト重合体及びその製造方法並びに用途

(57) 【要約】

【課題】 作業性に優れるセメント添加剤等として有用なグラフト重合体、セメント添加剤、並びにグラフト重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合し、次いで得られるポリエーテル鎖に不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体である。また、グラフト重合は、実質的に無溶媒下で酸性触媒を使用して行うことが好ましい。得られるグラフト重合体はグラフト重合性が高く、セメント分散性に優れ、セメント添加剤として使用でき、セメント組成物に配合し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合し、次いで得られたポリアミンポリエーテル化合物に不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体。

【請求項2】 前記不飽和単量体が不飽和カルボン酸系単量体（イ）を含んでいることを特徴とする請求項1記載のグラフト重合体。

【請求項3】 前記付加重合が、1.01～500モルのアルキレンオキサイドの付加重合であることを特徴とする請求項1または2記載のグラフト重合体。

【請求項4】 ポリアルキレンイミン、ポリエーテルおよび不飽和単量体の重合物を含有するグラフト重合体であって、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドからなるポリエーテルが付加することを特徴とするグラフト重合体。

【請求項5】 ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80～160℃で不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体反応生成物。

【請求項6】 請求項1～4記載のグラフト重合体または請求項5記載のグラフト重合体反応生成物からなるセメント添加剤。

【請求項7】 セメントと請求項6記載のセメント添加剤とを含有することを特徴とするセメント組成物。

【請求項8】 請求項1～4記載のグラフト重合体または請求項5記載のグラフト重合体反応生成物からなるスケール防止剤。

【請求項9】 界面活性剤と、請求項1～4記載のグラフト重合体または請求項5記載のグラフト重合体反応生成物とを含有することを特徴とする洗剤組成物。

【請求項10】 ポリアルキレンポリアミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80～160℃で不飽和単量体をグラフト重合させることを特徴とするグラフト重合体の製造方法。

【請求項11】 前記不飽和単量体が、不飽和カルボン酸系単量体（イ）を含んでいることを特徴とする請求項10記載のグラフト重合体の製造方法。

【請求項12】 ポリアミンポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系単量体（イ）をグラフト重合させるに際し、有機過酸化物と共に、有機スルホン酸化合物、リン酸化合物および無機酸から選ばれる少なくとも1種の酸

性触媒の存在下にグラフト重合させることを特徴とする請求項10載のグラフト重合体の製造方法。

【請求項13】 前記ポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキレンイミンであることを特徴とする請求項10～12記載のグラフト重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なグラフト重合体に関し、より詳細には、セメント添加剤、スケール防止剤等として有用なグラフト重合体、これらからなるセメント添加剤、セメント組成物、洗剤組成物並びにグラフト重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】土木建築現場ではセメントが多量に用いられ、セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、更に小石を混合したコンクリートは、構造物や土台、耐火壁など多目的に使用されその使用量も多い。このセメントペースト、モルタルおよびコンクリートは、セメントと水との水和反応により、凝集、硬化を経て強度を発生させる。従って水添加後の時間経過と共に作業性が低下し、この現象は、生コンクリートでは一般にスランブロスと呼ばれており、セメントペースト中の単位水量の低いものほどスランブロスが大きくなる。一方、作業性の改善の為、生コンクリート中の単位水量を増加させるとコンクリート等の強度低下を招く結果となる。そこで、生コンクリート施工時の作業性の改善やコンクリートの耐久性の向上のため、多様な添加剤が開発されているが、リグニンスルホン酸系は減水効果にばらつきがあり、グルコン酸やグルコヘプトン酸等からなる分散剤は、高い流動性を得るのに多量の添加剤を使用しなければ、硬化遅延や硬化不良が生ずる。また、特公昭59-18338号にポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体および（メタ）アクリル酸系単量体等との共重合体が、特公平6-99169号公報には、ポリ（酸性基含有置換基）ポリエチレンイミンを含有するコンクリート混和剤が、また特開平7-53645号公報および特開平8-208769号公報には、エチレンオキサイドを特定割合で含有するポリエーテル化合物にエチレン性不飽和ジカルボン酸等を付加した化合物が、それぞれ分散剤等として有用である旨が開示されている。しかし、作業性の向上と物性の向上を目標に、さらに優れた性能を有するセメント添加剤の開発、およびこのような特性を有するグラフト重合体およびその製造方法の開発が求められている。

【0003】一方、分子中に、親水性基と親油性基とを有する高分子化合物は、洗剤、スケール防止剤、消泡剤等として有用である。例えば、特開昭59-62614号公報には、塩基性窒素原子を1～5個有するモノアミンやポリアミン等の陽イオン性ポリアルキレンオキシド

付加物に、エチレン性不飽和カルボン酸を付加したグラフト重合体や、1個の窒素原子のみを含有するポリエーテル化合物にアクリル酸を重合させたグラフト重合体を洗剤中の灰色化防止剤として使用する例が開示されている。しかしながら、洗浄効果等は未だ十分でない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々のグラフト重合体について鋭意研究を重ねた結果、ポリアルキレンイミンにポリアルキレンオキサイドを付加し、さらに不飽和単量体等を付加したグラフト重合体が優れた分散性、スケール防止効果等を発揮し得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】すなわち本発明は、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合し、次いで得られたポリアミンポリエーテル化合物に不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体を提供するものである。また、前記不飽和単量体が不飽和カルボン酸系単量体（イ）を含んでいることを特徴とする前記グラフト重合体を提供するものである。また、前記付加重合が、1.01～500モルのアルキレンオキサイドの付加重合であることを特徴とする前記グラフト重合体を提供するものである。

【0006】また、ポリアルキレンイミン、ポリエーテルおよび不飽和単量体の重合物とを含有するグラフト重合体であって、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドからなるポリエーテルが付加することを特徴とするグラフト重合体を提供するものである。また、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80～160℃で不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体反応生成物を提供するものである。

【0007】更に、前記グラフト重合体または前記グラフト重合体反応生成物からなるセメント添加剤または、セメントと前記セメント添加剤とを含有することを特徴とするセメント組成物を提供するものである。また、前記グラフト重合体または前記グラフト重合体反応生成物からなるスケール防止剤を提供するものである。また、界面活性剤と、前記グラフト重合体または前記グラフト重合体反応生成物とを含有することを特徴とする洗剤組成物を提供するものである。

【0008】加えて、ポリアルキレンポリアミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80～160℃で不

飽和単量体をグラフト重合させることを特徴とするグラフト重合体の製造方法を提供するものである。また、前記不飽和単量体が、不飽和カルボン酸系単量体（イ）を含んでいることを特徴とする前記グラフト重合体の製造方法を提供するものである。

【0009】更に、ポリアミンポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系単量体（イ）をグラフト重合させるに際し、有機過酸化物と共に、有機スルホン酸化合物、リン酸化合物および無機酸から選ばれる少なくとも1種の酸性触媒の存在下にグラフト重合させることを特徴とする前記グラフト重合体の製造方法を提供するものである。また、前記ポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキレンイミンであることを特徴とする前記グラフト重合体の製造方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のグラフト重合体の製造方法を以下に説明する。

（1）ポリアルキレンポリアミン

本発明の製造方法で使用するポリアルキレンポリアミンは、アルキレン基とアミノ基とを含有する化合物であり、アミノ基には、第一アミノ基、第二アミノ基、第三アミノ基が含まれる。例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタミン等のエチレン基がアミノ基で結合した化合物や、ポリアルキレンイミンがある。本発明の製造方法では、ポリアルキレンイミンを用いることが好ましい。

【0011】ポリアルキレンイミンは、エチレンイミン、プロピレンイミン、1,2-ブチレンイミン、2,3-ブチレンイミン、1,1-ジメチルエチレンイミン等のアルキレンイミンを常法により重合して得ることができる。本発明では、これらアルキレンイミンの単独重合体の他、上記アルキレンイミンの2種以上を混合して得られる例えばエチレンイミンとプロピレンイミンとの混合物からなるポリアルキレンイミンが例示できる。これらの中でも、ポリエチレンイミンおよびポリプロピレンイミンが好ましい。ポリアルキレンイミンは重合により三次元に架橋され、通常構造中に第三アミノ基のほか、活性水素含有アミノ基である第一アミノ基および第二アミノ基が含まれる。本発明の製造方法で使用するポリアルキレンイミンの平均窒素原子数としては、4～3,000であることが好ましく、より好ましくは6～1,500、特に好ましくは10～300である。また、ポリアルキレンイミンの重量平均分子量は、100～100,000、好ましくは200～50,000、特に好ましくは500～10,000である。得られるグラフト重合体が、セメント添加剤や、スケール防止剤等として優れた効果を発揮し得るからである。

【0012】（2）ポリアルキレンポリアミンへのアルキレンオキサイドの付加

本発明の製造方法では、上記ポリアルキレンポリアミンにアルキレンオキシドを付加重合させる。ポリエーテル鎖を構成するアルキレンオキシドは、ポリアルキレンポリアミンの活性水素含有アミノ基の活性水素の当量を越えて結合する。

【0013】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド、スチレンオキシド、1,1-ジフェニルエチレンオキシド等が例示できる。本発明では、ポリエーテル鎖はこれらの1種を単独重合したもの、2種以上をランダム重合もしくはブロック重合させて得たものでもよい。本発明で好ましいポリエーテル鎖は、エチレンオキシドやプロピレンオキシドを単独重合して得られた物の他、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとをランダム重合もしくはブロック重合したものである。

【0014】ポリアルキレンポリアミンの活性水素含有アミノ基に付加させるアルキレンオキシドの付加重合数は、当該アミノ基の活性水素1つに対して1を越えれば特に制限はないが、好ましくは1.01~500、より好ましくは2~500、更に好ましくは5~300、特に好ましくは20~200である。

【0015】また、得られる化合物(以下、「ポリアミンポリエーテル化合物」という。)の重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは3,000~500,000、特に好ましくは5,000~200,000である。本発明のグラフト重合体は、セメント分散基であるポリアミンポリエーテルとこれにグラフト重合した親水性のポリカルボン酸によるセメント粒子への吸着によって強力なセメント分散効果を発揮するものであると考えられ、上記範囲で優れた分散能を発揮し得るグラフト重合体が得られる。なお、上記に該当するポリアミンポリエーテル化合物が市販されている場合には、これら市販品を原料として使用することもできる。

【0016】また、本発明では、上記ポリアミンポリエーテル化合物には、ポリエーテル化合物その他の誘導体も含むものとする。このような誘導体としては、例えばポリエーテルの末端官能基を変換した末端基変換体や、ポリアミンポリエーテル化合物とカルボキシル基、イソシアネート基、アミノ基、ハロゲン基等の基を複数有する架橋剤とを反応させて得られる架橋体等を挙げることができる。末端基変換体としては、上記ポリアミンポリエーテル化合物の少なくとも1つ以上の末端の水酸基を、酢酸、無水酢酸等の炭素数2~22の脂肪酸およびその酸無水物、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものが例示できる。

【0017】本発明ではポリアルキレンポリアミンの活性水素含有アミノ基に、アルキレンオキシド等を反応触媒の存在下に付加させることができる。反応触媒については特に制限はなく、(a)水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物もしくはアルコラート等の強アルカリ、またはアルキルアミン等を塩基触媒として用いるアニオン重合、

(b)金属および半金属のハロゲン化物、鉍酸、酢酸等を触媒として用いるカチオン重合、(c)アルミニウム、鉄、亜鉛等の金属アルコキシド、アルカリ土類化合物、ルイス酸等を組み合わせたものを用いる配位重合のうちのいずれでもよい。例えば、ポリアルキレンポリアミンへのアルキレンオキシド等の付加は、例えば重量平均分子量100~10,000のポリアルキレンポリアミン100重量部に対し、アルキレンオキシド1,000~5,000重量部を使用し、温度100~200℃、圧力2~10kg/cm²で、水酸化カリウムを反応触媒として加圧下に反応させて行うことができる。

【0018】(3)ポリアミンポリエーテル化合物への不飽和単量体のグラフト重合

(a)不飽和単量体

本発明の製造方法で使用する不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸系単量体(イ)とその他の単量体(ロ)とが挙げられる。

【0019】不飽和カルボン酸系単量体(イ)としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のエチレン性カルボン酸を挙げることができ、さらに、加水分解によりカルボン酸を生成するエステルが挙げられる。

【0020】加水分解によりカルボン酸を生成するエステルとしては、上記不飽和カルボン酸のエステルであれば特に制限はなく、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸と炭素数1~20の脂肪族アルコールのモノもしくはジエステル；フマル酸モノメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル等のフマル酸と炭素数1~20の脂肪族アルコールのモノもしくはジエステル；シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸ジエチル等のシトラコン酸と炭素数1~20の脂肪族アルコールのモノもしくはジエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸のエステル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類；2-スルホエチル(メタ)アクリレートなどのスルホアルキル(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。上記エステルを用いる場合には、グラフト重合後

に、エステル基の一部または全部を加水分解してカルボキシル基に変換する工程が必要となる場合がある。従って、不飽和カルボン酸系単量体としてはこの工程が不要である点で、エチレン性カルボン酸を必須とすることが好ましい。

【0021】本発明では、上記エチレン性カルボン酸および加水分解によりエステルを生ずるものを単独で使用するほかこれら2種以上を混合して使用することができる。本発明では、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のエチレン性カルボン酸のいずれか1種以上と加水分解によりカルボン酸を生成するエステルとを併用する場合、その配合量は、両者の全量を100モル%とした場合に、エチレン性カルボン酸30~95重量%、加水分解によりカルボン酸を生成する化合物5~70重量%であることが好ましく、特にエチレン性カルボン酸50~95モル%、加水分解によりカルボン酸を生成する化合物5~50モル%であることが好ましい。この範囲で、得られるグラフト重合体のセメント等の分散能が高まるからである。

【0022】他の単量体(ロ)としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアセチルアミド等のアミド基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類単量体；スチレン、スチレンスルホン酸等の芳香族ビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン等のトリアルキルオキシシリル基含有ビニル系単量体、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン等のケイ素含有ビニル系単量体；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド誘導体；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系単量体；(メタ)アクロレイン等のアルデヒド基含有ビニル系単量体；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基含有単量体；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール；ビニルピロリドン等のその他の官能基含有単量体類を挙げることができる。本発明では、他の単量体(ロ)として、これらの1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0023】本発明の製造方法では、不飽和カルボン酸

系単量体(イ)のみを使用し、または他の単量体(ロ)のみを使用するほか、不飽和カルボン酸系単量体(イ)と他の単量体(ロ)とを併用してもよい。両者を併用する場合には、(イ)50~95重量%、(ロ)5~50重量%、特に好ましくは(イ)70~95重量%、(ロ)5~30重量%である。この範囲でセメント等の分散性やスラリー防止能に優れるグラフト重合体を得られるからである。

【0024】(b)有機過酸化物

10 上記不飽和単量体のポリアミンポリエーテル化合物へのグラフト重合には、ラジカル開始剤を使用することができ、特に有機過酸化物が好ましい。

【0025】有機過酸化物としては、例えばメチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、2-(4-メチルシクロヘキシル)-プロパンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルベンゼン、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ)p-イソプロピルヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチル-パーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、クミルパーオキシオクトエート、t-ヘキシルパーオキシビバレート、t-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート等のパーオキシエステル類、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘ

キサン、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール類；アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ライロイルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノイルパーオキサイド、サクシニクアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-1-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ-アリルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、1-ブチルパーオキシアリルカーボネート等その他の有機過酸化物類が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して使用することもできる。

【0026】有機過酸化物の使用量は特に制限は無いが、不飽和単量体の合計量に対して、0.01~30重量%、より好ましくは0.1~20重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。この範囲でポリエーテル鎖に対するグラフト効率が向上するからである。なお、有機過酸化物は、同時に、且つ、予めポリアミンポリエーテル化合物に混合することなく、別々に不飽和系カルボン酸(イ)に添加することが好ましいが、予めポリアミンポリエーテル化合物に添加しておくこともでき、また不飽和カルボン酸(イ)に添加しておくこともできる。

【0027】グラフト重合には、有機過酸化物と共に、有機過酸化物の分解触媒や、還元性化合物を併用してもよい。

【0028】有機過酸化物の分解触媒としては、例えば塩化リチウム、臭化リチウム等のハロゲン化金属；酸化チタン、二酸化ケイ素等の金属酸化物；塩酸、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、硝酸等の無機酸の金属塩；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラク酸、イソラク酸、安息香酸等のカルボン酸、その他のエステルおよびその金属塩；ビリジン、インドール、イミダゾール、カルバゾール等の複素環アミンおよびその誘導体を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。

【0029】還元性化合物としては、フェロセン等の有機金属化合物；ナフテン酸鉄、ナフテン酸銅、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン等の鉄、銅、ニッケル、コバルト、マンガン等の金属イオンを発生できる無機化合物；三フッ化ホウ素エーテル

付加物、過マンガン酸カリウム、過塩素酸等の無機化合物；二酸化硫黄、亜硫酸塩、硫酸エステル、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、スルホキシ酸塩、ベンゼンスルフィン酸とその置換体、バトレンスルフィン酸等の環状スルフィン酸の同族体の硫黄含有化合物；オクチルメルカブタン、ドデシルメルカブタン、メルカプトエタノール、 α -メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオプロピオン酸、 α -チオプロピオン酸ナトリウムスルホプロピルエステル、 α -チオプロピオン酸ナトリウムスルホエチルエステル等のメルカプト化合物；ヒドラジン、 β -ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシアミン等の窒素含有化合物；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレリアンアルデヒド等のアルデヒド類；アスコルビン酸等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。

【0030】(c) 酸性触媒

また、グラフト重合の際には、有機スルホン酸化合物、リン酸化合物および無機酸から選ばれた少なくとも1種の酸性触媒を使用することができる。かかる酸性触媒は、ポリアミンポリエーテル化合物へのグラフト率を向上させ、得られるグラフト重合体の分散能を向上させることができる。有機スルホン酸化合物としては、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、オクタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸；ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の芳香族スルホン酸；クロロベンゼンスルホン酸、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸(ナフチオン酸)、2-ナフチルアミン-1-スルホン酸(トピアス酸)、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸(ペリ酸)、ガンマ酸(γ 酸)、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸(ジェー酸)、m-アミノベンゼンスルホン酸(メタニル酸)、1-ナフチルアミン-3, 6, 8-トリスルホン酸(コッホ酸)、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の枝置換基を有する芳香族スルホン酸等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用してもよい。

【0031】リン酸化合物としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸ブチル、リン酸オクチル、リン酸ドデシル、リン酸ステアリル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸ジドデシル、リン酸ジステアリル、リン酸ジフェニルなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。

【0032】無機酸としては、例えば、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、化塩素酸、亜塩素

酸、次亜塩素酸、過ヨウ素酸、硫酸、発煙硫酸、亜硫酸、硝酸、発煙硝酸、マンガン酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用してもよい。

【0033】酸性触媒の使用量に特に制限はないが、不飽和単量体の、好ましくは0.05~20重量%、特に好ましくは0.1~15重量%である。0.05重量%を下回ると未反応のポリアミンポリエーテル化合物が多量に残存し、その一方20重量%を越えると、添加量に見合った効果が発揮されないことがあるからである。酸性触媒は、ポリアルキレンポリエーテル化合物に添加しておくこともできるが、不飽和カルボン酸系単量体(イ)に添加することもできる。

【0034】(d) グラフト重合反応

グラフト重合は実質的に無溶媒で行われることが好ましい。但し、反応系全体の20重量%以下の溶媒を使用してもよい。反応系の粘度が高い場合は少量の溶媒を用いる方が好ましいときもあるからである。溶媒は添加後に除去してもよい。なお、溶媒量を反応系全体の20重量%としたのは、これを越えると、不飽和カルボン酸系単量体(イ)等のグラフト率が低下することがあるからである。

【0035】上記溶媒としては特に制限はないが、使用される単量体の溶媒への連鎖移動定数が可能な限り小さいものや、常圧下で反応に用いることができる沸点80℃以上のものなどが好ましい。このような溶媒としては、例えばイソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類；エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル等のジエーテル類；酢酸、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル等の酢酸系化合物などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。上記アルコールおよびジエーテル類のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を挙げることができ、

【0036】グラフト重合の温度は80~160℃であることが好ましく、さらに好ましくは90~160℃である。80℃未満の場合はグラフト重合が進行しにくく、不飽和単量体のグラフト率が低下する傾向がある。その一方、160℃を超える温度では、ポリアミンポリエーテル化合物および得られるグラフト重合体の熱分解が起こるおそれがある。

【0037】グラフト重合の際には、ポリアミンポリエーテル化合物の一部または全量を初期に反応系に仕込む

ことが好ましい。不飽和単量体として、不飽和カルボン酸系単量体(イ)の中からマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸より選ばれる1つの単量体(A)と(メタ)アクリル酸とを併用する場合には、単量体(A)のうちの半量以上と酸性触媒とを予めポリアミンポリエーテル化合物に混合し、80℃以上に加熱した後、加熱した混合物に残部の不飽和カルボン酸系単量体(イ)または併用する他の単量体(ロ)を有機過酸化物と別々に添加してグラフト重合することが好ましい。この方法によれば得られるグラフト重合体の分子量を容易に調整することができるからである。

【0038】(4) グラフト重合体

本発明のグラフト重合体は、上記方法により製造されるが当該方法に制限されるものではない。本発明のグラフト重合体は、ポリアルキレンイミン、ポリエーテルおよび不飽和単量体の重合体とからなる。ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対し、当該アミノ基の活性水素1モルに対して、2~500モル、より好ましくは5~300モル、特に好ましくは20~200モルのアルキレンオキサイドからなるポリエーテルが付加する。この範囲で、セメント添加剤などとして、優れた分散性等を発揮し得るからである。また、当該ポリエーテル鎖には、不飽和単量体の重合体が付加することを特徴とする。

【0039】このグラフト重合体は、そのまま水やアルコール等の溶剤に溶解して以下の用途に使用することもできるが、慣用方法により、塩基を添加してカルボン酸の塩に変換して使用してもよい。塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩；アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることができ、これらが一種または二種以上使用されてもよい。溶剤としては水が好ましい。従って、本発明のグラフト重合体には、未中和、部分中和、完全中和のものも含まれるものとする。

【0040】上記方法により得られるグラフト重合体は、純度が高い。本発明のグラフト重合体としては、重量平均分子量が1,000~1,000,000、より好ましくは3,000~500,000、特に好ましくは5,000~200,000である。また、重量平均分子量/数平均分子量は、1~10、より好ましくは1~8、特に好ましくは、1~5である。この範囲で、セメント分散剤、スケール防止剤、洗剤組成物等として、特に優れた特性を発揮し得るからである。なお、構造上同一性を有すれば、他の方法によって製造されたものも本発明のグラフト重合体に含まれるものとする。

【0041】(5) 用途

発明のグラフト重合体はそのままの形態で、またグラフト重合体反応生成物が溶液である場合には、溶媒を留去しもしくは留去せずそのまま溶液の形態でセメント添加剤として使用することができる。本発明のグラフト重合体は純度が高く分散能が高い。従ってセメント添加剤やスケール防止剤や液体、粉末の染剤用ビルダー、工業用洗浄剤、添加剤、無機顔料分散剤、有機顔料分散剤、有機・無機固定粒子分散剤、製紙用助剤、CWM用分散剤、発泡剤、泡強化剤、相溶化剤、可溶化剤、防錆剤、乳化剤、染色用助剤等の用途に好ましく用いることができる。その他、冷却水系、ボイラー系、海水淡水化装置、バルブ蒸解釜、黒液濃縮釜でのスケール防止の水処理剤、繊維の染色助剤、漂白剤、ソービング剤、製錬助剤や繊維の帯電防止助剤等の繊維処理剤、ロジン系サイズ剤の分散剤、泥水調製剤等に使用することができる。

【0042】(6) セメント添加剤

本発明のグラフト重合体並びにグラフト重合体反応生成物は、そのままセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、乾燥収縮低減剤、消泡剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、強度増進剤、硬化促進剤、急結剤等のセメント添加剤として使用することができる。また、他の公知のセメント添加剤と組み合わせて使用してもよく、このような公知のセメント添加剤としては、例えばセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、および消泡剤などを挙げることができる。

【0043】(7) セメント組成物

本発明のセメント組成物は、セメントと本発明のセメント分散剤とを含有することを特徴とする。セメント分散剤は、上記セメント100重量部に対し0.01~2.0重量%、好ましくは0.02~1.0重量%含有することが好ましい。本発明のセメント分散剤が上記範囲を満たすように配合されて調製されたセメント組成物では、例えば、スランプ保持時間がはるかに向上するほか、単位水量の低減、コンクリートの強度の増大、およびモルタルまたはコンクリートの耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。セメント組成物に配合し得るセメントとしては特に制限されるものでなく、例えば、ポルトランドセメント、アルミナセメント、ピーライト高含有セメント、各種混合セメントなどの水硬セメントが挙げられる。本発明のセメント組成物に水を添加すれば、セメントペーストが得られ、これに細骨材である砂や粗骨材である小石を配合して、モルタルやコンクリートを調製することができる。これらセメント組成物に配合し得る細骨材および粗骨材においても特に制限されるものでなく、現在使われている数多くの種類の細骨材および粗骨材から適宜選択して使用することができる。また、セメント組成物中への細骨材および

粗骨材の配合量等に関しても特に制限されるものでなく、使用する材料等に応じて、当業者により適宜決定され得るものである。

【0044】(8) スケール防止剤

本発明のグラフト重合体並びにグラフト重合体反応生成物は、スケール防止剤として使用することができる。特に、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、リン酸亜鉛、水酸化亜鉛、塩基炭酸亜鉛、ケイ酸塩、シリカ鉄等のスケール防止に有効である。

【0045】本発明のグラフト重合体は、そのままスケール防止剤として用いる他、必要に応じてリン系化合物、アクリル酸重合体(塩)、マレイン酸重合体(塩)、アクリル酸/3-アリロキシ-1,2-エポキシベンジオール共重合体、アクリル酸/2-アリロキシ-1,2-エポキシベンジオール共重合体、アクリル酸/2-ヒドロキシ-3-アリロキシ-1-エポキシベンジオール共重合体、アクリル酸/マレイン酸共重合体、アクリル酸/アリルアルコール共重合体、アクリル酸/ヒドロキシメタクリレート共重合体、マレイン酸/エチレンスルホン酸共重合体、マレイン酸/スチレン共重合体、マレイン酸/ペンテン共重合体、マレイン酸/アリルアルコール共重合体、マレイン酸/エチレン共重合体、マレイン酸/ブタジエン共重合体、アスパラギン酸系重合体、グリオキシル酸系重合体等のカルボキシル基含有低分子量ポリマー；有機酸スルホン酸；トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等の無機ポリリン酸塩；ニトリロトリメチレンスルホン酸、ヒドロキシエチリデンジスルホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸等のホスホン酸；亜鉛、クロム、マンガン等の金属塩；防蝕剤；防藻剤；防腐剤；低カビ剤；低菌剤；スライムコントロール剤；エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ヒドロキシイミノジコハク酸(HIDS)、イミジコハク酸(IDS)、クエン酸等のキレート剤；清缶剤；脱酸素剤；スラッジ分散剤；キャリアー防止剤等のうちの1種または2種以上等を添加してスケール防止剤とすることもできる。

【0046】本発明のスケール防止剤は、冷却水系、ボイラー系、海水淡水化処理装置、バルブ蒸解釜、黒液濃縮釜等の水系にそのまま添加すればよいが、スケール防止剤が、上記グラフト重合体以外の成分を含有する場合には、別々に添加することもできる。また、水系にスケール防止剤を添加する際、リン酸系化合物または亜鉛と併せて添加することが好ましい。水系の流路として用いる鉄等の配管の腐食を防ぎ、スケールの付着も防ぐという両方の効果を高めることができるためである。リン酸系化合物としては、重合リン酸(塩)、リン酸(塩)、

ホスホン酸(塩)類などを、亜鉛としては、硝酸亜鉛、リン酸亜鉛、塩化亜鉛などを挙げることができる。本発明のスケール防止剤は、リン酸系化合物または亜鉛塩と合計で、1~100ppm、特に0.5~50ppm添加することが好ましい。

【0047】(9) 洗剤組成物

本発明の洗剤組成物は、界面活性剤と本発明のグラフト重合体もしくはその塩またはグラフト重合反応生成物とを含んでなる組成物である。この洗剤組成物は、最終製品である洗剤でもよく、その中間製品であってもよい。

【0048】洗剤組成物に用いられる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することができる。

【0049】アニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0050】ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキシド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキシド等を挙げることができる。

【0051】カチオン系界面活性剤としては、例えば、第4アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0052】両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシル型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができる。

【0053】本発明の洗剤組成物に用いられる界面活性剤の配合割合については、特に限定はないが、界面活性剤中10~60重量%が好ましく、15~50重量%が更に好ましい。界面活性剤の配合割合が10重量%未満であると、油污等に対する洗浄力が低下する虞れがある。他方、60重量%を越えると、経済的に不利になるおそれがある。

【0054】洗浄組成物に用いられるグラフト重合体またはその塩の配合割合については特に限定はないが、洗剤組成物中、0.1~60重量%が好ましく、3~30重量%が更に好ましい。本発明のグラフト重合体またはその塩の配合割合が、0.1重量%未満であると、洗浄力が低下し、再汚染や黄ばみが発生する虞れがある。他方、60重量%を越えると、経済的に不利になるおそれがある。

【0055】本発明にかかる洗剤組成物は、上記グラフト重合体またはその塩および界面活性剤以外に、必要に応じてプロテアーゼ、(アルカリ)リパーゼ、(アルカリ)セルラーゼ等の酵素；蛍光剤；漂白剤；香料等のその他の成分を含有してもよく、これらのその他の成分は1種または2種以上を使用することができる。

【0056】洗剤組成物が酵素を含有する場合には、酵素としてはアルカリ洗浄液中で活性が高いアルカリリパーゼやアルカリセルラーゼが好ましい。また、酵素の配合割合は、洗剤組成物中0.01~5重量%が好ましい。酵素の配合割合が0.01重量%未満であると、十分な洗浄性能を発揮できないことがある。他方、5重量%を越えると、経済性が低下する虞れがある。なお、本発明の洗剤組成物は、液体であるか粉末を含む固体であるかを問わない。

【0057】

【実施例】以下、実施例をあげ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、例中、特にことわりのない限り、「%」は重量%を、また、「部」は重量部を表すものとする。

【0058】実施例1(グラフト重合体の調製)

攪拌機、滴下装置、還流冷却器、温度計、窒素導入管を備えた反応釜にポリエチレンイミン(数平均分子量2000)中の全ての活性水素にエチレンオキシドが平均各5モル付加したポリエチレンオキシド付加ポリエチレンイミン化合物194.0g、マレイン酸14.0gを入れ、130℃で均一に溶解した。アクリル酸20.2gとトープチルベンゾイルペルオキシド3.4gを2時間かけて、それぞれ異なる滴下装置より液面に直接滴下し、さらに2時間攪拌した。室温まで冷却した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて、PH8、固形分40%に調整し、グラフト重合体の水溶液を得た。この水溶液をグラフト重合体A水溶液とし、これに含まれるグラフト重合体をグラフト重合体Aとする。グラフト重合体Aの数平均分子量は4,800であり、重量平均分子量は16,000であった。

【0059】エチレンオキシドの平均付加モル数を5モルから35モルに変更した以外は上記と同様に操作して、グラフト重合体B水溶液およびグラフト重合体Bを得た。このグラフト重合体Bの数平均分子量は9,500であり、重量平均分子量は39,000であった。

【0060】実施例2(セメント分散性試験)

実施例1で得たグラフト重合体A、Bをセメント添加剤として使用し、セメントの分散性を試験した。

【0061】普通ポルトランドセメント(秩父小野田社製)400部、豊浦標準砂800部、実施例1のグラフト重合体A水溶液を7.5部(普通ポルトランドセメントに対してグラフト重合体A0.75重量%)を水で240部に希釈したものを、モルタルミキサーで3分間混練しモルタルを得た。得られたモルタルについて、下記

測定方法によりフロー値、空気量、分離水量を測定し、セメント分散性を評価した。また、実施例1のグラフト重合体B水溶液を5部（普通ポルトランドセメントに対してグラフト重合体B 0.50重量%）使用して、上記と同様に操作した。結果を表-1に示す。尚、表-1中の添加量は、セメントに対するセメント添加剤の重量%である。

【0062】(1) フロー値：水平なテーブルに置いた直径50mm、高さ50mmの中空円筒にモルタルを詰め、円筒を静かに垂直に持ち上げた後テーブルに広ったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。

(2) 空気量：得られたモルタルの容積、重量および用いた材料の比重から空気量を算出した。

(3) 分離水：得られたモルタルを、500mlのメスシリンダーに500ml充填し、30分間静置した後にモルタル表面に発生した分離水の量を測定し、全体のモルタル量に占める分離水の割合を求めた。

(4) 分子量測定：グラフト重合体の重量平均分子量および数平均分子量は、GPCによるポリエチレングリコール換算で測定した。

【0063】比較例1

セメント添加剤として実施例1のグラフト重合体Aに代えて、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物と空気連行剤（山宗化学製「ヴィンソル」）とを表-1に示す配*

		添加量 wt %	フロー値 mm	空気量 %	分離水量 %
実施例2	グラフト重合体A	0.75	106	11.8	なし
実施例2	グラフト重合体B	0.5	108	10.0	なし
比較例1	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	1.00	102	12.3	*1
	空気連行剤	0.40			
比較例2	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	1.20	109	0.8	2.2
比較例3	グラフト重合体C	1.50	108	10.0	*1

*1：表面に少量の分離水が生じた。

【0067】実施例3（リン酸カルシウムのスケール防止テスト）

200ccの蓋付きガラス容器へ、純水164g、0.1%リン酸水素ナトリウム2水和物水溶液10ml、0.73%塩化カルシウム2水和物水溶液10ml、0.1%の実施例1のグラフト重合体A水溶液6ml、0.2%炭酸水素ナトリウム水溶液10mlを加え、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を用いてPH8.5に調整した。ガラス容器に蓋をし、50℃、10Hrの条件で静置した。その後流水で15分間冷却後、0.45ミクロンのメンブランフィルターでろ過し、ろ液のリン濃度をICP分析により測定した。グラフト重合体Aを入れていない系についても同様の測定を行い、下記の計算方法により、リン酸カルシウムのスケール抑制率を求

* 合量で使用した以外は、実施例2と同様に操作してモルタルを得た。得られたモルタルについて実施例2と同様にフロー値、空気量および分離水量を測定した。結果を表-1に示す。

【0064】比較例2

セメント添加剤として実施例1のグラフト重合体Aに代えて、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を表-1に示す配合量で使用した以外は実施例2と同様に操作してモルタルを得た。得られたモルタルについて実施例2と同様にフロー値、空気量および分離水量を測定した。結果を表-1に示す。

【0065】比較例3

実施例1のポリエチレンイミンに代えてオクチルジエチレントリアミンを使用し、オクチルジエチレントリアミンの全ての活性水素にエチレンオキサイドを平均各5モル付加させた以外は、実施例1のグラフト重合体Aと同様にグラフト重合体C水溶液およびグラフト重合体Cを得た。このグラフト重合体C水溶液15部（普通ポルトランドセメントに対してグラフト重合体C 1.50重量%）を使用して、上記と同様に操作した。結果を表-1に示す。尚、表-1中の添加量は、普通ポルトランドセメントに対するセメント添加剤の重量%を示す。

【0066】

【表1】

めた。結果を表-2に示した。

【0068】

【数1】リン酸カルシウムスケール抑制率 = $\{(\text{グラフト重合体測定値} - \text{グラフト重合体抜き測定値}) / (10 - \text{グラフト重合体抜き測定値})\} \times 100\%$

実施例4（水酸化亜鉛のスケール防止テスト）

200ccの蓋付きガラス容器へ、純水160g、0.04%硝酸亜鉛6水和物水溶液10ml、0.73%塩化カルシウム2水和物水溶液10ml、0.1%の実施例1のグラフト重合体A水溶液10ml、0.2%炭酸水素ナトリウム水溶液10mlを加え、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を用いてPH8.5に調整した。ガラス容器に蓋をし、50℃、10Hrの条件で静置した。その後流水で15分間冷却後、0.45ミクロンのメン

プランフィルターでろ過し、ろ液の亜鉛濃度をICP分析により測定した。グラフト重合体Aを入れていない系についても同様の測定を行い、下記の計算方法により、リン酸カルシウムのスケール抑制率を求めた。結果を表-2に示した。

【0069】

*

	リン酸カルシウム スケール抑制剤	水酸化亜鉛 スケール抑制率
実施例1のグラフト重合体A	68%	57%
ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	7%	2%

【0071】実施例5（洗剤組成物の調製）

実施例1のグラフト重合体A20部、ゼオライト20部、炭酸ナトリウム20部およびケイ酸ナトリウム10部を混合して、これに直鎖アルキル（炭素数12～16）、ベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）20部および1級アルコール（炭素数12～16）硫酸ナトリウム（AS）10部を混ぜて、洗浄組成物とした。

【0072】実施例6（洗浄性試験および再汚染性試験）

実施例5で得た洗浄組成物を用いて、洗浄性試験および再汚染性試験を行い、洗浄率および再汚染率を測定した。これらの結果を表-3に示す。

【0073】ミリスチル酸8.3部、カレイン酸8.3部、トリステアリン8.3部、トリオレイン8.3部、ステアリン酸コレステロール1.1部、パラフィンワックス（融点48～50℃）5.5部、スクワレン5.5部、コレステロール4.4部、カーボンブラック0.6部およびクレイン49.7部からなる人工汚垢を調製し、この人工汚垢を四塩化炭素に溶解および分散させる汚垢浴に、木綿布（本油化学協会指定綿布60番）を浸漬した後、この木綿布を乾燥し、10cm×10cmの布片に裁断した。これらの布片のうち反射率36～40%の範囲のものを汚染布とし、木綿布を汚垢浴に漬けずに10cm×10cmの大きさに裁断したものを未汚染布とした。汚染布の反射率も測定した後、以下の洗浄性試験および再汚染性試験に用いた。

【0074】（1）洗浄性試験：洗剤組成物の濃度が0.133%になるように、25℃、4°DHの水1000mlに洗浄組成物を加えてなる洗浄液に、試験布（汚染布5枚および未汚染布5枚）を入れ、Terg-O-Tometerを用いて、100rpmの回転数で10分間洗浄した。その後3分間すすぎを行い、試験布を脱水し、乾燥させて、その反射率を測定した。洗浄率は、下式に従って算出した。

【0075】

【数3】洗浄率（%）＝{（洗浄前の汚染布の反射率－洗浄後の反射率）／（洗浄前の汚染布の反射率－洗浄前の未汚染布の反射率）}×100

*【数2】水酸化亜鉛スケール抑制率＝{（グラフト重合体測定値－グラフト重合体抜きの測定値）／（5－グラフト重合体抜きの測定値）}×100%

【0070】

【表2】

（2）再汚染性試験：上記洗浄性試験で、汚染布については新しい物に取り替え、未汚染布については同じ物を使用して、洗浄性試験を5回を行い、5回洗浄後の未汚染布の反射率を測定した。再汚染率は、下式に従って算出した。

【0076】

【数4】再汚染率（%）＝{1－（5回洗浄後の未汚染布の反射率－洗浄前の未汚染布の反射率）}×100

比較例4

実施例5において、グラフト重合体Aを用いない以外は、実施例5と同様にして洗浄組成物を得た。得られた洗浄組成物0.1部を水2000部に添加して、洗濯液を調製した。この洗濯液の蛍光強度は100であった。このような低い蛍光強度では、検量線を作成して、定量することは困難である。

【0077】得られた洗浄組成物を実施例6と同様に評価した。その結果を表-3に示す。

【0078】

【表3】

	実施例6	比較例4
実施例1のグラフト重合体A	10	—
ゼオライト	20	20
炭酸ナトリウム	20	20
ケイ酸ナトリウム	10	10
界面活性剤	LAS	20
	AS	10
洗浄率（%）	83	57
再汚染率（%）	1.2	9.5

【0079】結果

表-1から、本発明のグラフト重合体をセメントに添加すると、従来品であるナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の60～75重量%の添加量で、同一のフロー値を得ることができ、減水性能が極めて高いことが分かった。特に、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を単独で用いた系では、添加量の増加と共にフロー値も増加

するが、その反面で材料分離が起こり、モルタル表面に分離水が浮いてくるため不適當であった。表-2から、本発明のグラフト重合体を用いてスケール防止能を評価したところ、従来のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を使用した場合と比較して、リン酸カルシウムのスケールを9倍以上、および水酸化亜鉛のスケールを28倍以上抑制し、そのスケール防止性能は極めて高かった。表-3から、本発明のグラフト重合体を界面活性剤と共に配合し、洗剤組成物として使用すると、洗浄率が*

*高く、しかも再汚染率がく、洗剤組成物として極めて優れた性能を有することがわかった。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、新規なグラフト重合体が提供される。本発明のグラフト重合体の製造方法によれば、グラフト効率の高いグラフト重合体が提供される。このため当該グラフト重合体は、セメント添加剤として優れた分散能を示し、スケール防止剤および洗剤組成物等としても有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

// C 0 4 B 103:40